

## Beschreibung

Alkoxylierte vernetzte Polyglycerine und ihre Verwendung als biologisch abbaubare Emulsionsspalter

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung alkoxylierter vernetzter Polyglycerine zur Spaltung von Wasser-Öl-Emulsionen, insbesondere in der Rohölgewinnung.

- 10 Rohöl fällt bei seiner Förderung als Emulsion mit Wasser an. Vor der Weiterverarbeitung des Rohöls müssen diese Rohölemulsionen in den Öl- und den Wasseranteil gespalten werden. Hierzu bedient man sich im allgemeinen sogenannter Erdölspalter. Es handelt sich bei Erdölspaltern um grenzflächenaktive polymere Verbindungen, die in der Lage sind, innerhalb kurzer Zeit die
- 15 erforderliche Trennung der Emulsionsbestandteile zu bewirken.

- Als Erdölspalter sind in US-4 321 146 Alkylenoxid-Blockcopolymere und in US-5 445 765 alkoxylierte Polyethylenimine offenbart. Diese können als einzelne Komponenten, in Mischungen mit anderen Emulsionsspaltern, oder auch als
- 20 vernetzte Produkte eingesetzt werden. Vernetzungen werden beispielsweise mittels Umsetzungen von alkoxylierten niedermolekularen Alkoholen (wie z.B. Glycerin oder Pentaerythrol) oder alkoxylierten Alkylphenolformaldehydharzen mit bifunktionellen Verbindungen wie Diepoxiden oder Diisocyanaten durchgeführt. Solche vernetzten Verbindungen werden in US-5 759 409 und US-5 981 687
- 25 offenbart.

- Die Verwendung alkoxylierten Glycerins als demulgierendem Bestandteil in Schmierölen wurde in DD-229 006 beschrieben. Hierbei wird Glycerin mit Alkylenoxiden entweder zu einem Blockcopolymer oder einem statistischen
- 30 Copolymer umgesetzt.

Die Verwendung von alkoxylierten Di- und Triglycerinen als Erdölemulsionsspalter ist ebenfalls beschrieben worden (US-3 110 737, US-2 944 982 sowie

US-4 342 657).

Alkoxylierte Polyglycerine sind per se bekannt. Sie sind im Stand der Technik für verschiedene Anwendungen beschrieben. Beispielsweise wurden in US-5 502 219  
5 alkoxylierte Polyglycerine verestert, um ein kalorienarmen Ersatzstoff für Pflanzenöle herzustellen. In US-4 061 684 wurden die alkoxylierten Polyglycerine verestert und als in Wasser quellende Gele verwendet. Alkoxylierte Polyglycerine, die mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzt wurden, wirken gemäß WO-98/03243 als  
10 Substanzen, die in Haarshampoos verwendet werden, wie in US-4 263 178 offenbart.

Alkoxylierte Polyglycerine wurden in DE 101 07 880 A1 als effektive Emulsionsspalter offenbart.

15

Die unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Asphalt-, Paraffin- und Salzgehalt, chemische Zusammensetzung der natürlichen Emulgatoren) und Wasseranteile verschiedener Rohöle machen es unabdingbar, die bereits vorhandenen Erdölspalter weiter zu entwickeln. Insbesondere steht eine niedrige Dosierate und  
20 breite Anwendbarkeit des einzusetzenden Erdölspalters neben der anzustrebenden höheren Effektivität aus ökonomischer und ökologischer Sicht im Vordergrund. Weiterhin werden zunehmend Emulsionsspalter benötigt, die eine gute biologische Abbaubarkeit sowie eine geringe Bioakkumulation aufweisen, um die in Diskussion geratenen Produkte auf Alkylphenolbasis zu ersetzen.

25

Es ergab sich somit die Aufgabe, neue Erdölspalter entwickeln, die den bereits bekannten alkoxylierten Polyglycerinen in der Wirkung überlegen sind, in noch niedrigerer Dosierung eingesetzt werden können und eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

30

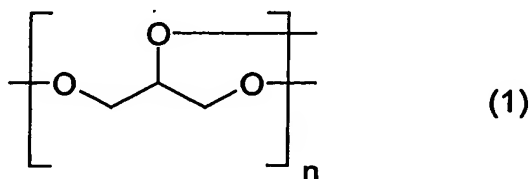
Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass alkoxylierte vernetzte Polyglycerine bereits bei sehr niedriger Dosierung eine ausgezeichnete Wirkung als Erdölspalter zeigen. Zudem zeigten sie deutlich bessere biologische

Abbaubarkeiten (nach OECD 306) im Vergleich zu herkömmlichen kommerziellen Emulsionsspaltern sowie alkoxylierten nicht-vernetzten Polyglycerinen.

- Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung alkoxylierter, mit
- 5 multifunktionalen elektrophilen Verbindungen vernetzter Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 Einheiten, welche 5 bis 100 Glycerineinheiten umfassen, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das vernetzte, alkoxylierte Polyglycerin einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100
- 10 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

- Diese alkoxylierten vernetzten Polyglycerine sind aus vernetzten Polyglycerinen
- 15 mit 5 bis 100 Glycerineinheiten durch Alkoxylierung der freien OH-Gruppen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder einer Mischung solcher Alkylenoxide im molaren Überschuss erhältlich, so dass das alkoxylierte vernetzte Polyglycerin den genannten Alkoxylierungsgrad aufweist.

- 20 Die Herstellung des Polyglycerins ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt im allgemeinen durch sauer oder alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 150 und 300°C, vorzugsweise bei 200 bis 250°C. Die Reaktion wird normalerweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Als katalysierende Säuren sind beispielsweise
- 25 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sulfonsäuren oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu nennen, als Basen NaOH oder KOH, die in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches verwendet werden. Die Kondensation nimmt im allgemeinen 3 bis 10 Stunden in Anspruch. Polyglycerine lassen sich durch Formel 1 darstellen.



In Formel 1 steht n für den Kondensationsgrad, also die Zahl der Glycerineinheiten. n nimmt mit zunehmender Reaktionszeit zu und wird mittels OH-Zahl bestimmt.

- Im nächsten Schritt werden die so hergestellten Polyglycerine mit di- oder multifunktionalen, elektrophilen Verbindungen vernetzt. Hierdurch wird eine sehr einfach steuerbare Erhöhung des Molekulargewichts der Polyglycerine erreicht. Als Vernetzer werden unter anderem Di- bzw. Polyglycidylether, Di- bzw. Polyepoxide, Di- bzw. Polycarbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Di- bzw. Polyisocyanate, Dialkoxydialkylsilane, Trialkoxyalkylsilane sowie Tetraalkoxysilane verwendet. Die Vernetzung wird wie im Stand der Technik bekannt durchgeführt.

Folgende Vernetzer sind besonders bevorzugt:

- Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether,
- 15 Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether,
- 20 Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Tetraalkoxysilane, Toluoldiisocyanat,
- 25 Diphenylmethandiisocyanat.

Die genannten Vernetzer bzw. chemisch verwandte Verbindungen werden bevorzugt im Bereich von 0,1 – 10, besonders bevorzugt 0,5 – 5 und speziell 1,0 – 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyglycerin, eingesetzt.

30

In der Regel und besonders bevorzugt wird der Vernetzungsschritt nach der Glycerin-Kondensation und vor der Alkoxylierung durchgeführt. Eine Vernetzung nach Glycerin-Kondensation und anschließender Alkoxylierung kann

erfindungsgemäß ebenfalls durchgeführt werden.

Die aus Glycerin-Kondensation und anschließender Vernetzung erhaltenen vernetzten Polyglycerine werden anschließend mit einem oder mehreren C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO), alkoxyliert.

- 5 Das Alkoxylierungsmittel wird im molaren Überschuss angewandt. Die Alkoxylierung erfolgt, wie im Stand der Technik bekannt, durch Umsetzung der Polyglycerine mit einem Alkylenoxid unter erhöhtem Druck von im allgemeinen 1,1 bis 20 bar bei Temperaturen von 50 bis 200°C. Die Alkoxylierung erfolgt an
- 10 dass der mittlere Alkoxyierungsgrad zwischen 1 und 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe liegt. Unter mittlerem Alkoxyierungsgrad wird hier die durchschnittliche Zahl von Alkoxyeinheiten verstanden, die an jede freie OH-Gruppe angelagert wird. Er liegt vorzugsweise bei 2 bis 70, insbesondere bei 5 bis 50, speziell bei 20 bis 40.

15

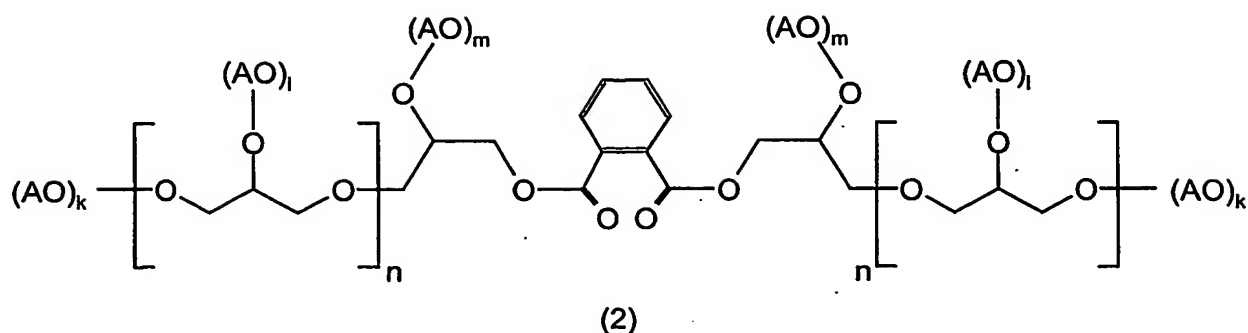
Vorzugsweise wird die Alkoxylierung erst mit PO und dann mit EO durchgeführt. Das Verhältnis von EO zu PO im alkoxylierten Polyglycerin liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:10. Erfindungsgemäß kann die Alkoxylierung allerdings auch in umgekehrter Reihenfolge, erst EO dann PO oder mit einer Mischung aus PO

20 und EO erfolgen.

Das nach Kondensation, anschließender Vernetzung und Alkoxylierung erhaltene Polyglycerin hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 3000 bis 50.000 Einheiten, insbesondere von 5000 bis 30.000 Einheiten, speziell 8000 bis 25000.

25

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten alkoxylierten vernetzten Polyglycerine werden beispielhaft für den Fall des Vernetzers Phthalsäureanhydrid durch folgende Struktur wiedergegeben (Formel 2):



(AO)<sub>k, l, m</sub> stehen für die alkoxylierten OH-Reste, worin AO eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxeinheit und k, l, m die Alkoxylierungsgrade darstellen. n steht für den Kondensationsgrad des Glycerins. n ist vorzugsweise eine Zahl von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 30, speziell 10 bis 20.

Ein bevorzugter Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung der alkoxylierten Polyglycerine als Spalter für Öl/Wasser-Emulsionen in der Erdölförderung.

Zur Verwendung als Erdölspalter werden die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine den Wasser-Öl-Emulsionen zugesetzt, was vorzugsweise in Lösung geschieht. Als Lösungsmittel für die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine werden paraffinische oder aromatische Lösungsmittel bevorzugt. Die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine werden in Mengen von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,0005 bis 2, insbesondere 0,0008 bis 1 und speziell 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion verwendet.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Herstellung von Pentadecaglycerin

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserauskreiser wurden 100,0 g Glycerin und 3,7 g NaOH (18 %ig) vermischt. Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Reaktionsgemisch schnell auf 240°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionswasser über 8 h abdestilliert. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert

(Ausbeute: 67,3 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 1100$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert. Die Kettenlänge  $n$  wurde per OH-Zahl bestimmt.

### Beispiel 2

#### 5 Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Bisphenol-A-diglycidylether

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Rückflusskühler wurden 250,0 g Pentadecaglycerin unter leichter Stickstoffspülung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 13,2 g Bisphenol-A-  
10 diglycidylether (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h rühren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 260,0 g) und  
15 die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 2600$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

### Beispiel 3

#### 20 Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserabscheider wurden 100,0 g Pentadecaglycerin, 1,5 g Alkylbenzolsulfonsäure und 2,7 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei Raumtemperatur vorgelegt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C  
25 aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur rühren gelassen, bis sich im Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle: Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotations-verdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,0 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 2450$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

**Beispiel 4****Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Toluol-2,4-diisocyanat**

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und  
5 Rückflusskühler wurden 100,0 g Pentadecaglycerin unter leichter Stickstoff-  
Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 2,4 g  
Toluol-2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf  
100°C erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur  
gerührt (Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am  
10 Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,2 g) und die  
Molmasse über GPC ( $M^* \approx 2380$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

**Beispiel 5****Herstellung von Decaglycerin**

15 In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und  
Wasserauskreiser wurden 100,0 g Glycerin und 3,7 g NaOH (18 %ig) vermischt.  
Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Reaktionsgemisch schnell auf  
240°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionswasser über 5 h  
20 abdestilliert. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert  
(Ausbeute: 74,9 g) und über GPC ( $M^* \approx 730$  g/mol) analysiert. Die Kettenlänge n  
wurde per OH-Zahl bestimmt.

**Beispiel 6****25 Vernetzung von Decaglycerin mit Bisphenol-A-diglycidylether**

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und  
Rückflusskühler wurden 100,0 g Decaglycerin unter leichter Stickstoffspülung auf  
80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 3,0 g Bisphenol-A-diglycidylether  
30 (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft.  
Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und die  
Reaktionsmischung 8 h rühren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein  
unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt



wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,3 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 1530$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

#### Beispiel 7

##### 5 Vernetzung von Decaglycerin mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserabscheider wurden 100,0 g Decaglycerin, 1,5 g Alkylbenzolsulfonsäure und 2,5 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei Raumtemperatur vorgelegt.

- 10 Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur rühren gelassen, bis sich im Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle: Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 101,8 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 1420$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

15

#### Beispiel 8

##### Vernetzung von Decaglycerin mit Toluol-2,4-diisocyanat

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und

- 20 Rückflusskühler wurden 100,0 g Decaglycerin unter leichter Stickstoff-Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 2,4 g Toluol-2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100°C erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt (Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer
- 25 zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,1 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 1650$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

#### Oxalkylierung der vernetzten Polyglycerine

##### 30 Ethylenoxid

Die oben beschriebenen vernetzten Polyglycerine wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca.

0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 140°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 140°C die gewünschte Menge EO (siehe Tabelle 1) zudosiert, wobei der Druck 4,5 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter EO-Zugabe ließ  
5 man noch 30 Minuten bei 140°C nachreagieren.

#### Propylenoxid

Die oben beschriebenen vernetzten Polyglycerine wurden in einen  
10 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 130°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 130°C die gewünschte Menge PO zudosiert (siehe Tabelle 1), wobei der Druck 4,0 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter PO-Zugabe ließ  
15 man noch 30 Minuten bei 130°C nachreagieren.

Der Alkoxylierungsgrad wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt.

#### Bestimmung der Spaltwirksamkeit von Erdölemulsionsspaltern

20

Zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Emulsionsspalters wurde die Wasserabscheidung aus einer Rohölemulsion pro Zeit sowie die Entwässerung und Entsalzung des Öls bestimmt. Dazu wurden in Spaltergläser (konisch zulaufende, verschraubbare, graduierte Glasflaschen) jeweils 100 ml der  
25 Rohölemulsion eingefüllt, jeweils eine definierte Menge des Emulsionsspalters mit einer Mikropipette knapp unter die Oberfläche der Ölemulsion zudosiert und der Spalter durch intensives Schütteln in die Emulsion eingemischt. Danach wurden die Spaltergläser in ein Temperierbad (30°C und 50°C) gestellt und die Wasserabscheidung verfolgt.

30

Während und nach beendeter Emulsionsspaltung wurden Proben von dem Öl aus dem oberen Teil des Spalterglases (sog. Topöl) entnommen und der Wassergehalt nach Karl Fischer und der Salzgehalt konduktometrisch bestimmt.

Auf diese Weise konnten die neuen Spalter nach Wasserabscheidung sowie Entwässerung und Entsalzung des Öls beurteilt werden.

Spaltwirkung der beschriebenen Spalter

5

Ursprung der Rohölemulsion: Holzkirchen Sonde 3, Deutschland

Wassergehalt der Emulsion: 46 %

Salzgehalt der Emulsion: 5 %

Demulgiertemperatur: 50°C

10

Tabelle 1:

Wirksamkeit von alkoxylierten vernetzten Polyglycerinen als Emulsionsspalter im Vergleich zum entsprechenden alkoxylierten unvernetzten Polyglycerin sowie

15

Dissolvan 4738 (Dosierrate 20 ppm)

Wasserab- scheidung [ml] pro Zeit [min]	5	10	20	30	45	60	90	120	180	Wasser im Topöl [%]	Salz im Topöl [ppm]
Produkt aus 1 + 30 PO + 20 EO (Vergleich)	2	6	12	21	28	36	40	42	43	0,85	156
Produkt aus 2 + 30 PO + 20 EO	4	10	22	30	38	43	46	46	46	0,15	35
Produkt aus 3 + 30 PO + 20 EO	6	13	27	35	42	45	46	46	46	0,13	25
Produkt aus 4 + 30 PO + 20 EO	4	11	24	33	40	44	45	46	46	0,31	56
Produkt aus 5 + 40 PO + 30 EO (Vergleich)	0	4	10	19	26	34	40	42	42	0,92	189
Produkt aus 6 + 40 PO + 30 EO	3	12	25	33	40	44	46	46	46	0,11	12

Wasserab- scheidung [ml] pro Zeit [min]	5	10	20	30	45	60	90	120	180	Wasser im Topöl [%]	Salz im Topöl [ppm]
Produkt aus 7 + 40 PO + 30 EO	2	5	12	26	37	42	45	45	46	0,19	21
Produkt aus 8 + 40 PO + 30 EO	5	14	28	35	42	43	45	46	46	0,15	19
Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)	0	0	0	5	11	25	32	38	39	0,97	220

Tabelle 2:

Biologische Abbaubarkeit alkoxylierter vernetzter Polyglycerinen (*closed bottle test*  
5 nach OECD 306) im Vergleich zum entsprechenden alkoxylierten unvernetzten  
Polyglycerin sowie Dissolvan 4738

Biologische Abbaubarkeit [%] nach	14 Tagen	28 Tagen
Produkt aus 1 + 30 PO + 20 EO (Vergleich)	16,5	22,4
Produkt aus 2 + 30 PO + 20 EO	33,5	46,1
Produkt aus 3 + 30 PO + 20 EO	40,6	50,3
Produkt aus 4 + 30 PO + 20 EO	38,5	53,4
Produkt aus 5 + 40 PO + 30 EO (Vergleich)	10,5	19,5
Produkt aus 6 + 40 PO + 30 EO	42,7	63,5
Produkt aus 7 + 40 PO + 30 EO	38,2	58,3
Produkt aus 8 + 40 PO + 30 EO	33,5	54,7
Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)	20,5	27,5
Referenz (Natriumbenzoat) (Vergleich)	62,5	81,4

## Patentansprüche

1. Verwendung alkoxylierter, mit multifunktionalen elektrophilen Verbindungen vernetzter Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100.000  
5 Einheiten, welche 5 bis 100 Glycerineinheiten umfassen, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das vernetzte, alkoxylierte Polyglycerin einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung  
10 Öl/Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin die Zahl der Glycerineinheiten zwischen 5 und 50 liegt.
- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei die alkoxylierten vernetzten Polyglycerine ein Molekulargewicht von 3000 bis 50.000 Einheiten aufweisen.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei  
20 denen der mittlere Alkoxylierungsgrad zwischen 1 und 70 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe beträgt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.  
25
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin eine Mischalkoxylierung mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 1:2 bis 1:10 vorliegt.
- 30 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Vernetzung der Polyglycerine mittels Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,

Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, 5 Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat erfolgt.

10

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Vernetzungsschritt nach der Alkoxylierung der Polyglycerine erfolgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005587

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C10G33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 07 880 A (CLARIANT GMBH) 5 September 2002 (2002-09-05) cited in the application paragraph '0003!; claim 1	1
A	US 5 981 687 A (BREEN PATRICK J ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) claims 1-3	1
A	EP 0 499 068 A (BASF AG) 19 August 1992 (1992-08-19) page 7, line 6 - line 21	7
A	US 5 759 409 A (OPPENLAENDER KNUT ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) cited in the application column 4, line 19 - line 23	7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2004

Date of mailing of the international search report

31/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005587

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10107880	A	05-09-2002	DE 10107880 A1	05-09-2002
			WO 02066136 A2	29-08-2002
			EP 1363715 A2	26-11-2003
			NO 20033415 A	30-07-2003
			US 2004072916 A1	15-04-2004
US 5981687	A	09-11-1999	US 5667727 A	16-09-1997
			US 6225357 B1	01-05-2001
			CA 2177194 A1	27-12-1996
			DK 751203 T3	04-03-2002
			EP 0751203 A2	02-01-1997
			NO 962680 A	27-12-1996
EP 0499068	A	19-08-1992	DE 4104610 A1	20-08-1992
			CA 2061174 A1	16-08-1992
			DE 59206721 D1	14-08-1996
			EP 0499068 A1	19-08-1992
			NO 920601 A	17-08-1992
US 5759409	A	02-06-1998	DE 4418800 A1	07-12-1995
			WO 9533018 A1	07-12-1995
			EP 0763077 A1	19-03-1997
			NO 965114 A	02-12-1996



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C10G33/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C10G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 07 880 A (CLARIANT GMBH) 5. September 2002 (2002-09-05) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0003!; Anspruch 1	1
A	US 5 981 687 A (BREEN PATRICK J ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) Ansprüche 1-3	1
A	EP 0 499 068 A (BASF AG) 19. August 1992 (1992-08-19) Seite 7, Zeile 6 - Zeile 21	7
A	US 5 759 409 A (OPPENLAENDER KNUT ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 23	7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10107880	A	05-09-2002	DE 10107880 A1	05-09-2002
			WO 02066136 A2	29-08-2002
			EP 1363715 A2	26-11-2003
			NO 20033415 A	30-07-2003
			US 2004072916 A1	15-04-2004
US 5981687	A	09-11-1999	US 5667727 A	16-09-1997
			US 6225357 B1	01-05-2001
			CA 2177194 A1	27-12-1996
			DK 751203 T3	04-03-2002
			EP 0751203 A2	02-01-1997
			NO 962680 A	27-12-1996
EP 0499068	A	19-08-1992	DE 4104610 A1	20-08-1992
			CA 2061174 A1	16-08-1992
			DE 59206721 D1	14-08-1996
			EP 0499068 A1	19-08-1992
			NO 920601 A	17-08-1992
US 5759409	A	02-06-1998	DE 4418800 A1	07-12-1995
			WO 9533018 A1	07-12-1995
			EP 0763077 A1	19-03-1997
			NO 965114 A	02-12-1996